

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117973

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl. H05B 33/04  
C23C 14/12  
C23C 16/50  
H05B 33/10  
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-146910

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 16.05.2001

(72)Inventor : AKETO KUNIO  
SUZUKI MOTOFUMI  
OWAKI TAKESHI  
TAGA YASUNORI

(30)Priority

Priority number : 2000143840  
2000235919Priority date : 16.05.2000  
03.08.2000

Priority country : JP

JP

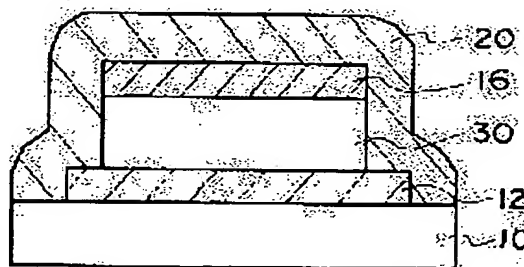
## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURING DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent(EL) element with an excellent protective film having a high cooling effect of the element and a high shielding property of moisture and oxygen in the air at a low cost.

**SOLUTION:** This organic EL element is provided with at least an organic compound layer 30 between a first electrode 12 and a second electrode 16 to form an element region, and a protective film 20 including a polymerized film of a hetero-cyclic compound is formed to cover the element region. The hetero-cyclic compound of the protective film is a five-membered ring compound such as furan, pyrrole, and thiophene, and the polymerized film includes a polymer of one of the compounds or a copolymer of two or more compounds.

The polymerized film of the hetero-cyclic compound can be formed as a thin film by plasma polymerization, it exerts a sufficient shielding property against water and oxygen or the like, it has relatively high thermal conductivity, and it can be manufactured at a low cost. A layered structure including the polymerized film and inorganic protective films such as a silicon nitride film, a silicon oxide film, and a DLC film in this order or in the inverse order may be used for the protective film 20.



## LEGAL STATUS

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 2002-117973

Date of Publication: April 19, 2002

Application Date: May 16, 2001

Application No.: 2001-146910

Priority Application No.: 2000-143840

Priority Application Date: May 16, 2001

Priority Application No.: 2000-235919

Priority Application Date: August 3, 2000

Country of Priority Application: Japan

Applicant: Kabushiki Kaisha Toyota Chuou Kenkyuujo

Inventor: Motoji Suzuki et al.

Referring to Fig. 1, a first electrode 12, an organic compound layer 30 including a light-emitting layer, and a second electrode 16 are superimposed on a substrate 10 to form an element region. Electrons and electron holes are injected in the first electrode 12 and the second electrode 16 to excite the organic compound of the light-emitting layer and emit light.

After forming the second electrode, a protection film 20 is applied to cover then entire element region of the substrate 10. A protection film including a polymer formed by a heterocyclic compound such as furan may be used as the protection film 20. In addition to furan, the heterocyclic compound may be a five-membered ring compound such as pyrrole or thiophene. The protection film 20 may be a polymer film formed from one type of a five-membered ring compound or a copolymer film formed from plural types of five-membered ring compounds. Further, the protection film 20 is not limited to a single heterocyclic compound polymer film and may have a multilayer structure of such polymer films. The heterocyclic compound polymer film may be formed

through plasma polymerization, electrolytic polymerization, or thermal polymerization. Especially, by employing plasma polymerization, a thin polymer film covering the entire element region may easily be formed without affecting the organic compound layer 30 in an undesirable manner.

A polymer film of a heterocyclic compound such as furan is substantially transparent and shuts out the moisture and oxygen included in air. Thus, such polymer film sufficiently functions as the protection film of an organic EL element.

In such a heterocyclic compound polymer film, the organic EL element has sufficient heat resistance (e.g., about 200 degrees Celsius) when used for an organic EL element and relatively high heat conductivity. Thus, the Joule heat generated when driving the organic EL element is easily dissipated in the polymer film and radiated from the film. This prevents the element temperature from increasing and prevents modification of the organic compound layer 30 that may occur by a temperature increase. Further, a sealing mechanism such as a cover glass or a package is not necessary. Thus, the radiation of heat from the protection film, which is formed by the heterocyclic compound polymer film, may be enhanced by performing Peltier cooling or cooling with a fan. This ensures the cooling of the organic EL device.

A superimposed structure of a heterocyclic compound polymer film, a silicon nitride film, a silicon oxide film, and an inorganic protection film, such as a DLC film, has sufficient heat resistance (e.g., 20 degrees Celsius) and relatively high heat conductivity. Thus, the Joule heat generated when driving the organic EL element is easily

dissipated and radiated from the inorganic film. This prevents the element temperature from increasing and prevents modification of the organic compound layer 14 that may occur by a temperature increase. Thus, the life of the device is prolonged. Further, a sealing mechanism such as a cover glass or a package is not necessary. Accordingly, the radiation of heat from a superimposed structure of a heterocyclic compound polymer film, a silicon nitride film, a silicon oxide film, and an inorganic protection film, such as a DLC film, may be enhanced by performing Peltier cooling or cooling with a fan. This ensures the cooling of the organic EL device.

度の間、特に重合膜2と素子領域の間に膜厚100nmの酸化珪素膜もしくは酸化ホウ素膜もしくはアモルファスシリコン膜もしくはカーボン膜を、ガラスやガラス基板に形成すること、さらに長期間テラスボットの増加は見られなかった。すなわち、このような無保護層を設けることによって保護膜中の有機物と素子中の有機物とが反応することを防ぐことができることが分かった。

[0075] また、実施例2に係る有機EL素子の保護膜200の表面、及び比較例の有機EL素子のカバークラスに熱安定性ガラスでペルチェ素子の冷卻層を取り付け、実施例及び比較例の有機EL素子を駆動し、冷卻効果を確認した。ペルチェ素子には一定電流を流すことにより、実施例及び比較例の一定の冷卻状態に保ち、この条件下で有機EL素子を初期電圧2400cd/m<sup>2</sup>にて低電流駆動し、駆動の時間変化を測定した。

[0076] その結果、実施例2及び比較例の有機EL素子の半減寿命は、それぞれ、150時間、100時間であり、実施例の素子において半減寿命が延びていることが分かった。

[0077] さらに、実施例について、室温と100℃でのナトリウム蒸気を20回行い、素子特性を調べたが正常に動作した。比較例では、非発光層が生じ、劣化した。

[0078] このことから、本実施例のように、フロン重合膜を酸化珪素膜からなる積層構造を保護膜として用いることにより、大きな冷卻効果が得られ、素子の温度上昇による劣化が抑えられて素子寿命を延ばすことができることが分かった。

[0079] なお、有機EL素子層の構成は、図8のように構成に照らし、例えば電子注入層やホール注入層を設けずに構成、また、高分子化合物層を形成する構成等、様々な例が考えられ、いずれの場合にも上記実施例のようなフロン重合膜を保護膜として用いることで同様の効果を得ることが出来る。

[0080] また、フロン重合膜の代わりに、ピロール重合膜、チオフェン重合膜、噻吩系重合膜の代わりに酸化珪素膜、DLC膜を積層した構造体による保護膜の場合でも、同様の効果が得られた。

[0081] (実施例3) 実施例3では、まずガラス基板上に有機EL素子を形成し、次に有機EL素子全体を覆うように無保護膜を真空一環で形成し、最後に有機化合物のフロン重合膜を同じく真空一環で形成した。

なお、素子形成は、上述の図8において有機保護膜22を無保護膜とし、無保護膜24を有機保護膜としたものと同一である。

[0082] 本実施例3で用いた有機EL素子はガラス基板上にホール注入電極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子注入層、電子注入電極を積層させた構造とした(但し、本発明が実施に適用される有機EL素子はこのような構造でなくともよく、例えば電子注入層

やホール注入層のない構造など様々な構造のものと考えられる。本実施例3では、ホール注入電極としてITO、ホール注入層としてポリプロピレン(CPP)、ホール輸送層としてポリニルアルミニウム化合物(PTPE)、発光層としてキノリンアルミニウム錯体(AIq)、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)、電子注入電極としてアルミニウム(AI)を用いた。成膜は、ITO以外は真空蒸着法によりIn-situで行った。なお、ITOは基板に対して市販されているものを用いた。また、各層の膜厚はITO:150nm、銅フロンニオン:10nm、トリフェニルアルミニウム4塩体:50nm、キノリンアルミニウム錯体:60nm、フッ化リチウム:0.5nm、AI:100nmとした。

[0083] 本実施例3では、無保護膜とフッ化リチウム重合膜をフロン重合膜24として形成した。無保護膜としては酸化シリコン膜の他に酸化シリコン膜、窒素化シリコン膜、DLC膜(ダイヤモンド膜)、酸化アルミニウム膜、フッ化アルミニウム膜、酸化アルミニウム膜、フッ化アルミニウム膜等があげられる。また、成膜装置として、ガラスやガラス基板の他にCVD装置、真空蒸着装置、スパッタ装置、ALD装置等があげられる(但し、上述の通りスパッタよりもCVD装置は真空蒸着装置よりも優れている)。原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>を用い、成膜中の成膜速度は40nm/min、ガラス投入電力は10W、基板温度は100℃の条件下で成膜を行った。シリコン重合膜の膜厚は200nmとした。また、有機化合物のフロン重合膜としてフロン系重合膜をガラス重合膜として作成した。ガラス重合膜としてはベンゾ系重合膜の重合膜が望ましい。さらに、ベンゾ系重合膜は五員環化合物が望ましい。さらに、ベンゾ系重合膜はフロン、ピロール、チオフェン、イソキサゾール重合膜または2つ以上を含む重合膜であることが望ましい。成膜中のフロンモノマー圧力は200mTorr、フロンモノマー流量は0.05cc/min、ガラス投入電力20W、基板温度は室温の条件下で成膜を行った。フロン重合膜の膜厚は2μmとした。

[0084] 比較例1として有機EL素子形成後、一旦大気に晒した後、シリコン重合膜およびフロン系重合膜を真空一環で形成した。また、比較例2として有機EL素子およびシリコン重合膜を真空一環で形成した後、一旦大気に晒した後、フロン系重合膜を成膜した。

[0085] このようにして作製された実施例および比較例1、比較例2を85℃の高湿度下で初期電圧400cd/m<sup>2</sup>にて電流駆動を行い、500時間後の発光面を観察した。実施例3ではガラスボットは100μm以下で少なく、しかもそのサイズは全て5.0%以下であった。これに対して比較例1ではガラスボットは50個/cm<sup>2</sup>と多く、そのサイズは5.0%以上が100μm以上であり50μm以上のものも存在し

た。また、比較例2ではガラスボットは50個/cm<sup>2</sup>と多くは多くなかったが、剥離する場所が存在したり、パーティクルによる巨大なガラスボットが発生したり不安定な特性であった。すなわち、本特許にある技術を用いることにより、高湿度において耐久性及び良好なガラスボット特性及び剥離を減らしたような保護膜を得ることが可能であることが示された。

[0086] また、本実施例3において、素子層に形成した無保護膜の膜厚は100nm程度とし、これを覆って有機保護膜を形成し、さらにこの有機保護膜を覆って無保護膜を形成した構成においても、長期間テラスボットの増加は見られなかった。従って、保護膜が素子層及び有機EL素子層をそれぞれ無保護膜とする3層構造とすることで、保護膜中の有機物と素子中の有機物との反応を防ぎ、かつ放熱効果の向上を図ることが出来る。

[0087] (発明の効果) 以上説明したように、この発明によれば、有機EL素子の素子領域をベンゾ系重合膜の重合膜を含む保護膜によって覆うので、素子領域を空気中の水分や酸素から確実に遮断でき、かつ、この重合膜の熱伝導率が比較的高いので、駆動により発生する有機EL素子の発熱効果が減り、さらに、このように重合膜を有する保護膜は低コストで成膜することができる。

[0088] また、保護膜として、上記のような重合膜を含む有機保護膜に加え、さらに酸化珪素膜、酸化珪素膜、又はDLC膜等の無保護膜を用いることによって受けた冷卻効果と、有機EL素子領域を水分、酸素から遮断する効果が得られる。保護膜が積層構造体であるためプロセス上重合膜にベンゾ系重合膜が存在したり無保護膜として例えば酸化珪素膜に缺陷が生じている場合でも、互いの積層構造の欠陥を相補するので非常に優れた遮蔽性を発揮することが可能となる。また、有機EL素子層が有機保護膜を有し、底面に置く熱サイクル等によって歪みがかかるのと剥離などの問題を起こしやすいため、重合膜と無保護膜の積層構造とすることで、素子層外部は強固なガラス基板と酸化珪素膜等が覆うこととなり、一方内部はガラス重合膜の比較的柔軟な膜が存在すること

となり、耐久性の向上に寄与することができる。

[0089] さらに、このような有機EL素子の製造装置として、素子形成層と保護膜形成層とを連続又は順送り装置を介して連結することで、形成した素子を次々に順送りすることなく保護膜を形成することができ、一歩の素子形成の向上を図ることが出来る。

(図面の簡単な説明)

[図1] 本発明の実施形態1に係る有機EL素子の成膜前段階を示す図である。

[図2] 本発明の実施形態2に係る有機EL素子の成膜前段階を示す図である。

[図3] 本発明の有機EL素子製造装置の第1の例を示す図である。

[図4] 本発明の有機EL素子製造装置の第2の例を示す図である。

[図5] 本発明の有機EL素子製造装置の第3の例を示す図である。

[図6] 本発明の有機EL素子製造装置の第4の例を示す図である。

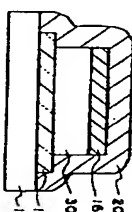
[図7] 実施例1に係る有機EL素子の成膜前段階を示す図である。

[図8] 実施例2に係る有機EL素子の成膜前段階を示す図である。

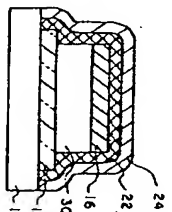
[図9] 比較例に係る有機EL素子の成膜前段階を示す図である。

(符号の説明)

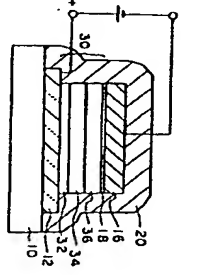
10 ガラス基板、12 第1電極、16 第2電極、18 電子注入層、20 保護膜、22 有機保護膜(重合膜、ベンゾ系重合膜)、24 無保護膜(酸化珪素膜、酸化珪素膜もしくはDLC膜等)、30 有機化合物層、32 ホール注入層、34 ホール輸送層、36 有機発光層、100 蒸気導入、放出系、101 蒸気導入室、102 有機物導入室、103 除塵成膜室、104、204、300 搬送用真空室、201 無保護膜成膜室、202 有機保護膜成膜室、203 蒸気取出室。



[図1]



[図2]



[図7]

Glass Substrate 10  
1st Electrode 12  
2nd Electrode 18  
Protective Film 20  
Organic Compound Layer 30



[0003] 発明が解決しようとする課題 有機Eし素子は、長時間駆動すると温度が上昇するという劣化現象、即ち起時劣化が発生することが知られている。このような有機Eし素子の起時劣化の原因の一つとして、素子駆動中に発生するジュール熱により素子温度が上昇し、これにより有機化合物に熱変質が発生することが考えられている。そこで、起時劣化を抑えるためには、素子を冷却し、駆動中に発生するジュール熱による素子温度の上昇を抑制する必要がある。

[0004] 素子を効率よく冷却するには、発生した熱を効率よく放熱させることが必要で、そのためには、ペルチェ素子やファンなどを設け、有機Eし素子を直接冷却するかまたは熱伝導度の高い物質を介して冷却する方法が考えられる。

[0005] しかし、有機Eし素子は、一般に基板として熱伝導度の低いガラス基板が用いられており、ガラス基板による冷却効果はそれほど期待できない。従って、このような基板の上に形成された素子部から放熱が必要となる。

[0006] また、有機Eし素子、特にその有機化合物層は空気中の水分や酸素による劣化を受けやすく、これら水分や酸素が存在する下では、ダメージボルトと呼ばれる発光不能領域が発生する等の劣化が起しやすい。そこで、有機Eし素子では、発熱素子やアルゴンガスなどの雰囲気中で、カバーガラスや缶パッケージなどの封止部材を用い、基板の上に形成された素子部を封止したり、素子部を保護膜で覆うなどの対策が施されること

が知られている。このため、素子部から有機Eし素子を直接冷却することは不可能であり、封止部材、保護膜などを介して強制冷却が行われることとなる。

[0007] しかし、このカバーガラスや缶パッケージによる封止の場合、素子とこれら封止部材との間には、熱伝導度の低い発熱素子やアルゴンガス層が存在する。これらの層は、有機Eし素子部を構成する薄膜に比べて非常に厚く、冷却効果が極めて低い。従って、冷却による素子寿命の向上の効果が低い。

[0008] 保護膜としては、シリコン酸化膜やシリコン酸化膜やDLC (Diamond like Carbon、特開平5-10185号公報) の他、有機材料としてポリバラキレン (特開平5-10186号公報)、ポリ炭素 (特開平8-22236号公報) 等を用いることが提案されている。

[0009] これらの保護膜の内、シリコン酸化膜やシリコン酸化膜は、空気中の水分や酸素に対する遮蔽性、熱伝導率は高いが、これらの膜を形成するためのコストは高い。特に、ストライプ状に形成された第1及び第2電極が、有機発光層を挟んで互いに交差するように配置された単純マトリクス型有機Eし素子では、低製造コストであることの要求が強い。また、この単純マトリクス

型では素子部自体を製造するにあたっては、シリコン酸化膜などのみを保護膜に使用すると、厚いシリコン酸化膜が必要のために製造コストの上昇につながってしまう。また、上述のような有機ポリマーやDLC等を保護膜として用いた場合、空気中の水分や酸素の遮蔽性が低いとは言えず、素子の劣化を防止する効果が低くなってしまう。

[0010] また、上記シリコン酸化膜や、シリコン酸化物は、半導体プロセスの通常のプロセスによって形成すると成膜時に下層にある有機化合物層にダメージを与える可能性があるため、ダメージを与えないよう、ECRプラズマCVD (特開平10-261487号公報) を用いて成膜することが提案されている。しかしECRプラズマCVD法によって成膜されたシリコン酸化膜やシリコン酸化物は水分及び酸素の遮蔽性は十分でなかった。

[0011] そこで、上記課題を解決するために、この発明では、有機Eし素子の冷却効果が低く、かつ、空気中の水分や酸素の遮蔽性の高い優れた保護膜を備える有機Eし素子を低コストで提供することを目的とする。

[0012] 課題を解決するための手段 上記目的を達成するためにこの発明は、有機発光素子において、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、該素子領域を覆って形成された保護膜とを備え、前記保護膜がヘテロ環式化合物の重合体を含む有機保護膜を有することを特徴とする。

[0013] また本発明の他の態様は、上記ヘテロ環式化合物は、五員環化合物であることである。

[0014] 本発明の他の態様は、前記ヘテロ環式化合物の重合体は、フラン、ピロール、チオフェンのいずれかの重合体又は2つ以上からなる共重合体を含むことである。

[0015] このようなヘテロ環式化合物の重合体を含む有機保護膜を有する保護膜は、水や酸素等に対し十分な遮蔽性を発現する。また、熱伝導度が比較的高いため、素子領域を覆って構成した場合に、素子領域で発生した熱を放熱させることができ、熱による劣化が起きやすい有機Eし素子の寿命を向上させることが可能となる。また、素子領域をこのヘテロ環式化合物の重合膜を有する保護膜が直接覆うことにより、保護膜にさらに強制冷却手段等で冷却することが可能で、より容易かつ効果的に有機Eし素子を冷却することが可能となる。さらにこの重合膜は低コストで製造することができ、

[0016] また、本発明の他の態様において、上記有機保護膜は、前記ヘテロ環式化合物をガラスで重合して得た重合膜である。

[0017] フラズマ重合法を用いれば、有機Eし素子の素子領域上に保護膜として保護膜を形成することが容易であり、また、素子領域を水分や酸素等に晒すことなく

この素子領域を保護膜で覆うことが可能となる。

[0018] また、本発明の他の態様では、上記保護膜は、上記有機保護膜と、さらに無機保護膜を備えた積層構造を有する。

[0019] さらに、この無機保護膜としては、酸化膜又は酸化膜又は炭素膜又はシリコン膜のいずれかを有する。無機保護膜は、より具体的には、酸化珪素膜、酸化窒素膜、酸化アルミニウム膜、酸化炭素膜、酸化アルミニウム膜、酸化チタン膜、アモルファスシリコン膜又はダイヤモンド状カーボン (DLC) 等が採用可能である。

[0020] このような、ヘテロ環式化合物の重合体等からなる有機保護膜と、酸化膜、酸化膜、シリコン膜、DLC膜等を用いた無機保護膜とを有する保護膜は、水や酸素に対し十分な遮蔽性を発現すると同時に、熱サイクルに對しても耐久性を有する有機Eし素子を提供することができる。つまり、積層構造の熱伝導率は比較的高く、素子領域で発生した熱を放熱することができ、熱による劣化が起きやすい有機Eし素子の寿命を向上させることが可能で、より容易かつ効果的に有機Eし素子を冷却することが可能となる。さらに、本発明の積層構造を有する保護膜は、通常実施されているカバーガラスや缶パッケージなど封止に比べ、低コストで製造することができ、

[0021] また、本発明において、保護膜を形成する前記ヘテロ環式化合物はフラズマ重合して得られた重合膜を含んでおり、かつ前記酸化珪素膜、酸化炭素膜、DLC膜等の無機保護膜はフラズマCVD法によって得られたことを特徴とする。

[0022] ヘテロ環式化合物をフラズマ重合法で形成すれば、有機Eし素子の素子領域上にダメージを与えずに保護膜と無機保護膜を形成することが容易である。

[0023] また、本発明の態様において、有機保護膜と無機保護膜の積層構造は、素子領域を有機保護膜と無機保護膜の積層構造を有する保護膜とを有する構造のいずれを採用することも可能である。

[0024] 有機保護膜及び無機保護膜が素子領域からこの順に形成された構成を採用すれば、有機保護膜は無機保護膜に比べて熱伝導率が低いため、素子駆動時に素子が発熱した場合にも素子にかかる応力を低減できる。また、有機保護膜が素子領域を覆った状態で無機保護膜を形成することとなるため、無機保護膜の成膜にあたり、温度の低い雰囲気なりやすいECRプラズマでなく、汎用のRFプラズマを用いることができ、最も効率的に位置する無機保護膜の強度を向上でき、結果として有機Eし素子の保護機能をより向上させることが可能となる。

[0025] また、無機保護膜及び有機保護膜が素子領域からこの順に形成された構成を採用すれば、有機保護膜中の重合体と素子中の有機化合物とが反応すること

を防止でき、素子の劣化防止が可能となる。またこの素子領域の無機保護膜と比較的厚い例えば500nm程度の厚さとして、この無機保護膜の熱応力による素子への悪影響を低減することができる。

[0026] さらに素子部から無機保護膜及び有機保護膜がこの順に形成されている構成において、有機保護膜を覆ってさらに無機保護膜を形成する保護膜の多層構造も採用でき、最も効率的に無機保護膜として、有機保護膜を外気と遮断していつそう保護膜としての耐性を高めることができる。

[0027] 本発明の他の態様は、電極間に少なくとも一層の有機化合物層を備えた素子領域と、有機保護膜及び無機保護膜の積層構造を備えた素子領域を覆って形成された保護膜と、を備える有機発光素子の製造装置に関し、前記素子領域を構成する各層をそれぞれ成膜する素子成膜室と、前記有機保護膜を成膜する有機保護膜成膜室と、前記無機保護膜を成膜する無機保護膜成膜室とを備える。そして、少なくとも、前記素子領域を覆って先に形成される前記有機保護膜は無機保護膜を成膜する前記有機保護膜成膜室と、前記素子成膜室とが直接又は間接に連通を介して連結されている。

[0028] また、上記有機発光素子の製造装置において、前記無機保護膜成膜室はプラズマCVD装置により構成され、前記有機保護膜成膜室はフラズマ重合装置により構成することができ、

[0029] さらに、前記有機保護膜成膜室で形成される前記有機保護膜は、ヘテロ環式化合物の重合体を含み、前記無機保護膜成膜室で形成される前記無機保護膜は、酸化膜又は酸化膜又は炭素膜又はシリコン膜のいずれかを含む構成を採用することができ、

[0030] このような構成とすることで、既に有機Eし素子が形成された基板を大気に晒さずに保護膜の成膜装置まで搬送することができ、有機Eし素子を大気に晒さずに保護膜形成装置に搬送することが可能となることと、in-situでの多層の積層が可能となる。これにより、例えばフラズマ重合によって形成した有機保護膜中に残存する有機化合物モノマーによる素子の劣化を防止し、かつ特に高温駆動時に問題となる大気中の水分や酸素の吸着による劣化を防止し、さらに吸着水分や酸素により、フラズマ重合体の有機保護膜の劣化が劣化する

ことを防止して、ダメージボルトのない高温耐久性を有する有機Eし素子の製造が可能となる。

[0031] 発明の実施の形態 以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態 (以下実施形態という) について説明する。

[0032] 実施形態1 図1は、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子の断面図を示している。基板10上には、第1電極12、発光層を含む有機化合物層30、第2電極16が形成されて素子領域が構成さ

る。

[0033] 図1に示すように、この発明の実施形態1に係る有機Eし素子の断面図は、基板10、第1電極12、発光層30、第2電極16を有する。第1電極12は、発光層30の両端に形成され、第2電極16は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。発光層30は、第1電極12と第2電極16との間に形成され、発光層30は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。発光層30は、第1電極12と第2電極16との間に形成され、発光層30は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。

る。

[0034] この発明の実施形態1に係る有機Eし素子の断面図は、基板10、第1電極12、発光層30、第2電極16を有する。第1電極12は、発光層30の両端に形成され、第2電極16は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。発光層30は、第1電極12と第2電極16との間に形成され、発光層30は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。発光層30は、第1電極12と第2電極16との間に形成され、発光層30は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。

る。

[0035] この発明の実施形態1に係る有機Eし素子の断面図は、基板10、第1電極12、発光層30、第2電極16を有する。第1電極12は、発光層30の両端に形成され、第2電極16は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。発光層30は、第1電極12と第2電極16との間に形成され、発光層30は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。発光層30は、第1電極12と第2電極16との間に形成され、発光層30は、発光層30の両端に形成され、第1電極12と第2電極16とは互いに交差するように配置されている。

れており、第1電圧1.2と第2電圧1.6から電子と正孔を発光層に注入することで発光層の有機化合物が励起され、発光が見える。

【0033】図1において最上層に形成された第2電圧1.6の上から、つまり、第2電圧形成後、基板10の第1形成全体を覆って保護膜2.0が形成されている。本実施形態1において、この保護膜2.0は、フラスコ等のヘテロ環状化合物の重合体からなる有機保護膜を用いている。ヘテロ環状化合物は、上記フラスコの他、ピロール、チオフェンなどの五員環化合物であり、これらの五員環化合物の1個環を材料として形成した重合膜でも、複数の環を材料として形成した共重合膜でもよい。また、保護膜2.0は、単一のヘテロ環状化合物の多量積層であるものに限らず、このような重合膜の多量積層であってもよい。また、ヘテロ環状化合物の重合膜の形成方法としては、フラスコ重合、電解重合及び熱重合などがあり、特に、フラスコ重合法を用いれば、有機化合物層3.0に遮影を与えずに簡単に重合膜（共重合膜も同様）を素子領域を覆って形成できる。

【0034】フラスコ重合等のヘテロ環状化合物の重合膜は、ほぼ透明で、空気中の水分や酸素の透過性が低い。有膜E1素子の保護膜として十分な性能を有する。

【0035】また、このようなヘテロ環状化合物の重合膜は、有膜E1素子用としては十分な耐熱性（例えば200℃程度）を備え、共に、熱伝導率が比較的高く、有膜E1素子を駆動することで発生するジュール熱は、容易にこの重合膜と被覆し、重合膜表面で放熱される。このため、素子温度上昇が抑制され、温度上昇による有機化合物層3.0の劣化などを防いで、素子寿命の向上を図ることが可能となる。また、カバーガラスや亜バンナージュなどの封止媒体が不要であるので、ヘルメチックや空冷ファン等による強制冷却手段を併用すればこのヘテロ環状化合物重合膜からなる保護膜の放熱を促進できる。このため、有膜E1素子の冷却をより確実に行うことが可能となる。

【0036】さらに、フラスコ重合膜等は、例えばシリコン酸化膜等と比較して、熱応力が小さいため、上述のように素子駆動によってジュール熱が発生した場合にも、応力発生によって素子内部等に与える歪みを少なくできる。

【0037】また、保護膜2.0としてヘテロ環状化合物の重合膜を用いる場合には、このヘテロ環状化合物材料は安価で、またフラスコ重合装置など比較的安価な装置によって形成される。

【0038】【実施形態2】次に本発明の実施形態2に係る有膜E1素子について図2を用いて説明する。

【0039】実施形態1と相違する点は、図2に示すように、保護膜2.0がフラスコ等のヘテロ環状化合物の重合体を含む有機保護膜（重合膜）2.2と、酸化膜、酸化

膜、カーボン膜又はシリコン膜などの無機保護膜2.4との積層構造から構成されていることである。

【0040】無機保護膜2.4は、酸化珪素膜、窒化珪素膜、窒化アルミニウム膜、酸化珪素膜、酸化アルミニウム膜、酸化チタン膜、DLC膜又はアモルファスシリコン膜のいずれかまたはそれらを積層することである。有機保護膜2.2を構成するヘテロ環状化合物は上記フラスコの他、ピロール、チオフェンなどの五員環化合物であり、これらの五員環化合物の1個環を材料として形成した重合膜でも、複数の環を材料として形成した共重合膜でもよい。また、ヘテロ環状化合物の重合膜の形成方法としては、フラスコ重合、電解重合及び熱重合があり、特に、フラスコ重合法を用いれば、有機化合物層3.0に遮影を与えずに簡単に重合膜を素子領域を覆って形成できる。有機保護膜2.2を形成後、無機保護膜2.4がフラスコ重合によって形成される。有機保護膜2.2が形成されているので、一旦空気中に晒してもよく、別のCVD装置に搬送し、無機保護膜を形成することができ、また、ECRプラズマ等の弱いプラズマにする必要はなく通常のRFプラズマを用いたCVDによって作製が可能である。

【0041】フラスコ等のヘテロ環状化合物の重合膜と酸化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜の積層構造は、透明で、空気中の水分や酸素を封鎖によって完全に遮断することができ、有膜E1素子の保護膜として十分な性能を有する。

【0042】また、ヘテロ環状化合物の重合膜と酸化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜の積層構造は、有膜E1素子として十分な耐熱性（例えば200℃）を備え、同時に熱伝導率が比較的高く、有膜E1素子を駆動することで発生するジュール熱は容易に被覆し、無機保護膜表面で放熱される。このため、素子温度上昇が抑制され、温度上昇による有機化合物層1.4の劣化などを防いで、素子寿命の向上を図ることができ、また、カバーガラスや亜バンナージュなどの封止媒体を用いないので、直接ヘルメチック冷却やファン冷却などの強制冷却手段を併用すれば、このヘテロ環状化合物の重合膜と酸化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜の積層構造は保護膜表面の放熱を促進することができる。このため、有膜E1素子の冷却をより確実に行うことができる。

【0043】さらに、ヘテロ環状化合物の重合膜は、無機保護膜と比べて熱応力が小さいため、素子駆動によってジュール熱が発生した場合でも、応力を緩和する働きを有する。また、最表面層は酸化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜であるので、物理的にも保護膜性を有している。また、保護膜2.0を構成するヘテロ環状化合物の重合膜及び酸化珪素膜、酸化珪素膜、DLC膜等の無機保護膜は、材料的に安価であり、プロセス的に

も、カバーガラスや亜バンナージュなど封止層を用いる

閉止方法に比べ、安価に製造することができる。

【0044】【実施形態3】上記実施形態2において素子を覆う保護膜2.0は、図2に示すように素子側から有機保護膜2.2及び無機保護膜2.4が順に積層された構造である。これに対し、本実施形態3では、上記実施形態2とは反対に、素子側に無機保護膜を形成し、これを覆って有機保護膜を形成する構成を有する。素子領域を覆って形成された無機保護膜は、実施形態2の有機保護膜2.2上の無機保護膜2.4と同様、酸化珪素膜、酸化珪素膜、アモルファスシリコン膜、カーボン膜等を用いて形成する。膜厚は500nm以下とする。この無機保護膜2.4の形成方法としては、フラスコCVD法、CVD法、スパッタリング法、EB蒸着法などがある。素子と接する側は、このように無機保護膜を設けることによって有機保護膜の有機物と素子中の有機物とが反応するのを防ぐことができ、素子劣化の防止が可能である。また、膜厚を500nm以下にすることによって、上述のように素子駆動によってジュール熱が発生した場合にも、応力によって素子内部等に与える歪みを少なくできる。

【0045】また、保護膜が素子側から上記のように無機保護膜、有機保護膜の順に積層された構造を備え、その有機保護膜の上面、つまり素子領域の最外層に、無機保護膜（図3の符号2.4）を形成した多層（ここでは3層）構造としてもよい。

【0046】【実施形態4】次に本発明の実施形態4として、実施形態2又は3のような保護膜に覆われた有膜E1素子を製造する装置について図3～図6を参照して説明する。図3～図6に示す各装置に共通する点は、電極間に有機物を備えて構成される有膜E1素子の各層をそれぞれ成膜する素子成膜室と、少なくとも、有膜又は無機保護膜成膜室のうち少なくとも素子形成領域上に形成される保護膜用の成膜室とが直接又は間接的に真空室を介して連結されていることである。なお各室の間には、各室内を排気させるためゲートバルブが設けられている。このような構成を採用することで、素子を構成する有機物形成後、外気に全くさらされることがなく素子領域を有機保護膜及び無機保護膜で覆うことができ、大気にはさられることで劣化しやすい素子有機物を確実に保護することができる。

【0047】図3は、本実施形態4に係る有膜E1素子の製造装置の第1の例を示している。この第1の例では、有膜E1素子の各層を形成する成膜室と、保護膜を形成する成膜室が全て膜形成間にゲートバルブ（以下GV）を介して連結されたいわゆるインライン構造を備える。外部より成膜材料である基板を導入する基板搬入室101、有膜E1素子の有機層（発光層等）を成膜する有機層成膜室102、A1などの金属電極からなる陰極を成膜する陰極成膜室103がそれぞれGVを介してこの順に連結されている。さらに、陰極成膜室103には、GVを介し、ここでは、素子を覆って先に

形成される無機保護膜用の成膜室2.01が連結され、故に無機保護膜成膜室2.01には、GVを介して有機保護膜を形成する有機保護膜成膜室2.02が連結されている。また、有機保護膜成膜室2.02にはGVを介して素子取出室2.03が連結されている。

【0048】なお、上記実施形態2のように素子側に先に有機保護膜2.2を形成する場合には、図3において、陰極成膜室103と素子取出室2.03との間の成膜室2.01、2.02の連結を逆とする。

【0049】図3の例において、基板搬入室101に導入される基板は既に電極として機能する透明電極（ITO）が形成されており、基板搬入室101の室内にこの基板を導入した後、図示しない排気手段によって室内を排気する。室内が十分な真空状態になったところで、有機保護膜成膜室102との間のGVを開け、基板を成膜室102に搬送する。ここで、有機層膜及び陰極はそれぞれ蒸着（もちろんこれに限らない）によって形成でき、この場合各成膜室102及び103は、それぞれ蒸着装置によって構成されている。有機層成膜室102では、搬入された基板のITOの上に、素子構成に

応じて発光層を含む有機層を順に成膜形成する。なお、有機層が多層（例えば正孔輸送層、発光層、電子輸送層など）構造である場合には、各層ごとにこの成膜室102が稼働する。成膜室102において有機層を形成した後、基板はGVを介して陰極成膜室103に送られ、ここで有機層の上には有膜E1素子が形成され、これらの工程を経て基板には有膜E1素子が形成される。

【0050】次にこの基板はGVを介して無機保護膜成膜室2.01に搬送される。ここで、無機保護膜は、例えばフラスコCVD（化学気相成長）法によって形成することができ、この場合、無機保護膜成膜室2.01は、フラスコCVD装置によって構成される。GVを介して外気に晒されることがなく陰極成膜室103からこの無機保護膜成膜室2.01に搬入された素子形成領域の基板に対し、フラスコCVDによって、無機保護膜を有膜E1素子領域に形成される。また、無機保護膜形成後、基板は外気に晒されることがなくGVを介して次の有機保護膜成膜室2.02に搬入される。有機保護膜としてヘテロ環状化合物をフラスコ重合法にて形成する場合、有機保護膜成膜室2.02はフラスコ重合装置によって構成される。そして、既に素子領域を覆って形成された無機保護膜を覆ってヘテロ環状化合物のフラスコ重合膜が有機保護膜として形成される。図3の構成でなく連続して実行することができ、有膜E1素子の有機層の劣化を防止しながら保護膜を形成することができる。

形成される無機保護膜用の成膜室2.01が連結され、故に無機保護膜成膜室2.01には、GVを介して有機保護膜を形成する有機保護膜成膜室2.02が連結されている。また、有機保護膜成膜室2.02にはGVを介して素子取出室2.03が連結されている。

【0048】なお、上記実施形態2のように素子側に先に有機保護膜2.2を形成する場合には、図3において、陰極成膜室103と素子取出室2.03との間の成膜室2.01、2.02の連結を逆とする。

【0049】図3の例において、基板搬入室101に導入される基板は既に電極として機能する透明電極（ITO）が形成されており、基板搬入室101の室内にこの基板を導入した後、図示しない排気手段によって室内を排気する。室内が十分な真空状態になったところで、有機保護膜成膜室102との間のGVを開け、基板を成膜室102に搬送する。ここで、有機層膜及び陰極はそれぞれ蒸着（もちろんこれに限らない）によって形成でき、この場合各成膜室102及び103は、それぞれ蒸着装置によって構成されている。有機層成膜室102では、搬入された基板のITOの上に、素子構成に

応じて発光層を含む有機層を順に成膜形成する。なお、有機層が多層（例えば正孔輸送層、発光層、電子輸送層など）構造である場合には、各層ごとにこの成膜室102が稼働する。成膜室102において有機層を形成した後、基板はGVを介して陰極成膜室103に送られ、ここで有機層の上には有膜E1素子が形成され、これらの工程を経て基板には有膜E1素子が形成される。

【0050】次にこの基板はGVを介して無機保護膜成膜室2.01に搬送される。ここで、無機保護膜は、例えばフラスコCVD（化学気相成長）法によって形成することができ、この場合、無機保護膜成膜室2.01は、フラスコCVD装置によって構成される。GVを介して外気に晒されることがなく陰極成膜室103からこの無機保護膜成膜室2.01に搬入された素子形成領域の基板に対し、フラスコCVDによって、無機保護膜を有膜E1素子領域に形成される。また、無機保護膜形成後、基板は外気に晒されることがなくGVを介して次の有機保護膜成膜室2.02に搬入される。有機保護膜としてヘテロ環状化合物をフラスコ重合法にて形成する場合、有機保護膜成膜室2.02はフラスコ重合装置によって構成される。そして、既に素子領域を覆って形成された無機保護膜を覆ってヘテロ環状化合物のフラスコ重合膜が有機保護膜として形成される。図3の構成でなく連続して実行することができ、有膜E1素子の有機層の劣化を防止しながら保護膜を形成することができる。

【0051】図4に示す有膜E1素子の製造装置の第2の例では、有膜E1素子の各層を形成する成膜室（101、102及び103）は、上記図3と同様にインライン

形成される無機保護膜用の成膜室2.01が連結され、故に無機保護膜成膜室2.01には、GVを介して有機保護膜を形成する有機保護膜成膜室2.02が連結されている。また、有機保護膜成膜室2.02にはGVを介して素子取出室2.03が連結されている。

【0048】なお、上記実施形態2のように素子側に先に有機保護膜2.2を形成する場合には、図3において、陰極成膜室103と素子取出室2.03との間の成膜室2.01、2.02の連結を逆とする。

【0049】図3の例において、基板搬入室101に導入される基板は既に電極として機能する透明電極（ITO）が形成されており、基板搬入室101の室内にこの基板を導入した後、図示しない排気手段によって室内を排気する。室内が十分な真空状態になったところで、有機保護膜成膜室102との間のGVを開け、基板を成膜室102に搬送する。ここで、有機層膜及び陰極はそれぞれ蒸着（もちろんこれに限らない）によって形成でき、この場合各成膜室102及び103は、それぞれ蒸着装置によって構成されている。有機層成膜室102では、搬入された基板のITOの上に、素子構成に

応じて発光層を含む有機層を順に成膜形成する。なお、有機層が多層（例えば正孔輸送層、発光層、電子輸送層など）構造である場合には、各層ごとにこの成膜室102が稼働する。成膜室102において有機層を形成した後、基板はGVを介して陰極成膜室103に送られ、ここで有機層の上には有膜E1素子が形成され、これらの工程を経て基板には有膜E1素子が形成される。

【0050】次にこの基板はGVを介して無機保護膜成膜室2.01に搬送される。ここで、無機保護膜は、例えばフラスコCVD（化学気相成長）法によって形成することができ、この場合、無機保護膜成膜室2.01は、フラスコCVD装置によって構成される。GVを介して外気に晒されることがなく陰極成膜室103からこの無機保護膜成膜室2.01に搬入された素子形成領域の基板に対し、フラスコCVDによって、無機保護膜を有膜E1素子領域に形成される。また、無機保護膜形成後、基板は外気に晒されることがなくGVを介して次の有機保護膜成膜室2.02に搬入される。有機保護膜としてヘテロ環状化合物をフラスコ重合法にて形成する場合、有機保護膜成膜室2.02はフラスコ重合装置によって構成される。そして、既に素子領域を覆って形成された無機保護膜を覆ってヘテロ環状化合物のフラスコ重合膜が有機保護膜として形成される。図3の構成でなく連続して実行することができ、有膜E1素子の有機層の劣化を防止しながら保護膜を形成することができる。

【0051】図4に示す有膜E1素子の製造装置の第2の例では、有膜E1素子の各層を形成する成膜室（101、102及び103）は、上記図3と同様にインライン

形成される無機保護膜用の成膜室2.01が連結され、故に無機保護膜成膜室2.01には、GVを介して有機保護膜を形成する有機保護膜成膜室2.02が連結されている。また、有機保護膜成膜室2.02にはGVを介して素子取出室2.03が連結されている。

【0048】なお、上記実施形態2のように素子側に先に有機保護膜2.2を形成する場合には、図3において、陰極成膜室103と素子取出室2.03との間の成膜室2.01、2.02の連結を逆とする。

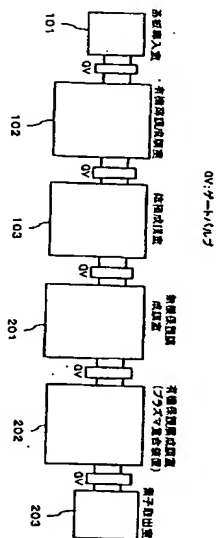
【0049】図3の例において、基板搬入室101に導入される基板は既に電極として機能する透明電極（ITO）が形成されており、基板搬入室101の室内にこの基板を導入した後、図示しない排気手段によって室内を排気する。室内が十分な真空状態になったところで、有機保護膜成膜室102との間のGVを開け、基板を成膜室102に搬送する。ここで、有機層膜及び陰極はそれぞれ蒸着（もちろんこれに限らない）によって形成でき、この場合各成膜室102及び103は、それぞれ蒸着装置によって構成されている。有機層成膜室102では、搬入された基板のITOの上に、素子構成に

応じて発光層を含む有機層を順に成膜形成する。なお、有機層が多層（例えば正孔輸送層、発光層、電子輸送層など）構造である場合には、各層ごとにこの成膜室102が稼働する。成膜室102において有機層を形成した後、基板はGVを介して陰極成膜室103に送られ、ここで有機層の上には有膜E1素子が形成され、これらの工程を経て基板には有膜E1素子が形成される。

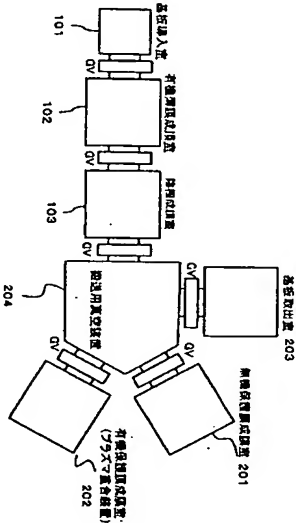




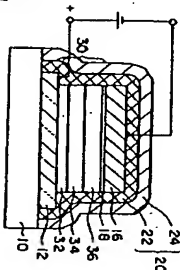
【図3】



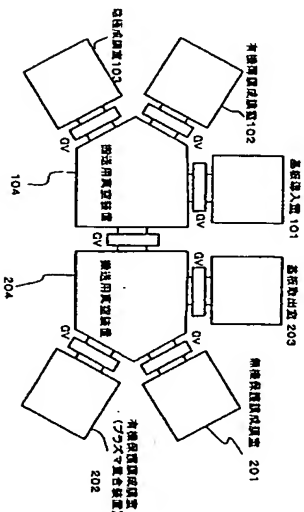
【図4】



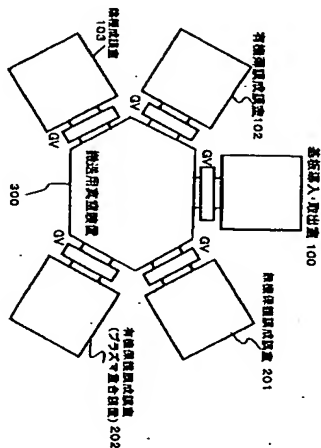
【図8】



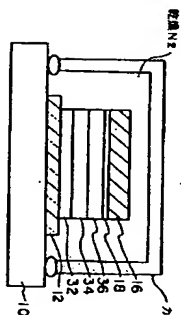
【図5】



【図6】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 大脇 健史  
愛知県愛知郡長久手町大字長坂字増田4番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 多賀 康嗣  
愛知県愛知郡長久手町大字長坂字増田4番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

フターム(参考) 3K007 AB11 AB13 AB14 AB18 BB00  
CA01 CB01 DA01 DB03 EA01  
EB00 FA01 FA02  
4K029 AA09 AA24 BC07 BD00 CA12  
CA03 KA09  
4K030 BA02 BA28 BA30 BA38 BA39  
BA40 BA43 BA46 CA06 CA12  
DA02 FA01 LA18